

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

10/535088

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
17 juin 2004 (17.06.2004)

PCT

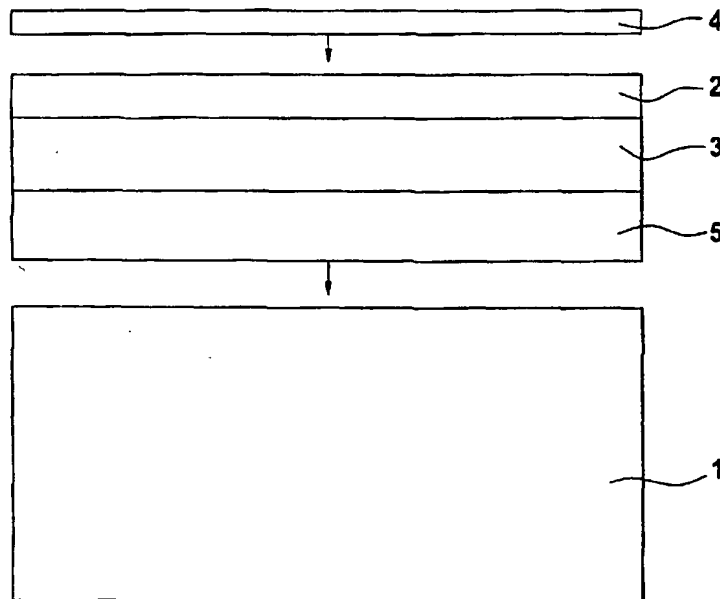
(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/050360 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
B32B 27/32, B60N 3/04
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2003/050676
- (22) Date de dépôt international : 1 octobre 2003 (01.10.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
02292967.3 2 décembre 2002 (02.12.2002) EP
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : TAR-  
KETT SAS [FR/FR]; 2, rue de l'Egalité, F-92748 Nanterre  
Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FORGET,  
Luc [CA/LU]; Maison No. 8, L-9761 Lentzweiler (LU).  
SICHE, Alexandre [FR/LU]; 25 avenue de la Gare,  
L-9540 Wiltz (LU).
- (74) Mandataires : KIHN, Pierre etc.; Office Ernest T.  
Freylinger S.A., B.P. 48, L-8001 Strassen (LU).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: MULTI-LAYER PRODUCTS, PRODUCTION METHOD THEREOF AND USE OF SAME

(54) Titre : PRODUITS MULTICOUCHES, PROCEDE POUR LEUR FABRICATION ET UTILISATION DESDITS PRODUITS  
MULTICOUCHES



(57) Abstract: The invention relates to multi-layer products comprising a polymer substrate (1), a wearing layer (2) which is made from an ionomer-type polymer and an intermediary layer (3) which is made from an olefin polymer containing a metallocene. The invention also relates to a method of producing one such product and to the use of said multilayer products for the production of flooring.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/050360 A1



(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(57) Abrégé : Produits multicouches comprenant un substrat polymérique (1), une couche d'usure (2) en polymère du type ionomère et une couche intermédiaire (3) d'un polymère oléfinique contenant un métallocène; procédé de fabrication d'un tel produit et l'utilisation desdits produits multicouches pour la confection de revêtements de sol.

**Produits multicouches, procédé pour leur fabrication et utilisation desdits produits multicouches**

L'invention a pour objet des produits composites multicouches, utilisés  
5 notamment pour la confection de revêtements de sols ou de revêtements muraux, ainsi que pour l'habillage intérieur de véhicules servant au transport de personnes, tels que des voitures automobiles, des voitures de chemin de fer, des cabines de navires et des cockpits d'avions.

L'invention concerne plus spécialement des produits multicouches  
10 comprenant un substrat polymérique et une couche d'usure contenant du copolymère de type ionomère, ainsi qu'un procédé pour la fabrication de tels produits multicouches.

Pour la fabrication des revêtements de sols et muraux, ainsi que des  
habillages d'habitacles de véhicules, on utilise habituellement des produits  
15 multicouches en feuilles, comprenant une couche de support ou substrat et une couche superficielle d'usure. La couche de support présente généralement une face décorative sur laquelle est appliquée la couche d'usure. Celle-ci sert à protéger la face décorative du substrat. Elle est habituellement transparente et doit présenter une résistance adéquate aux agressions mécaniques (chocs, abrasion)  
20 et aux agressions chimiques dans les conditions normales d'utilisation. Ces fonctions des produits multicouches conditionnent le choix des matières utilisées pour les fabriquer. Ce choix est en outre conditionné par des considérations sanitaires, environnementales et de mise en œuvre. En particulier, les produits multicouches doivent s'accommoder d'une mise en œuvre par laminage ou  
25 thermoformage, ce qui implique l'usage de polymères thermoplastiques. L'adhérence des couches superposées doit être suffisante pour assurer la cohésion du produit multicouche dans les applications auxquelles on le destine. Il est en outre souhaitable de sélectionner des matières qui permettent un recyclage des produits multicouches usagés. Il convient par ailleurs d'éviter ou de limiter  
30 l'exsudation de matières volatiles (tels que des plastifiants) pendant l'usage de ces

produits multicouches.

Le polychlorure de vinyle (PVC) a longtemps été utilisé pour la fabrication de produits multicouches en feuilles destinés à la confection de tapis, revêtements muraux ou habillages d'habitacles de véhicules. Toutefois, des  
5 considérations liées à la protection de l'environnement militent pour le remplacement du polychlorure de vinyle par des polymères ou des copolymères exempts de chlore. Le choix s'est tout naturellement porté sur les polymères et copolymères oléfiniques, spécialement les polymères et les copolymères de l'éthylène et du propylène, étant donné leur prix de revient relativement bas et leurs  
10 bonnes propriétés chimiques et thermiques.

Les polymères oléfiniques présentent toutefois divers inconvénients. En particulier, pour réaliser une adhérence suffisante de la couche d'usure au substrat, il est généralement nécessaire d'utiliser des polymères fortement cristallins, ce qui réduit grandement la transparence de la couche d'usure superficielle. D'autre part,  
15 une cohésion suffisante du produit multicouche est incompatible avec la présence de charges minérales dans la couche de support ou substrat. L'impossibilité de charger la couche de support avec des matières minérales constitue un inconvénient majeur pour ce qui concerne les propriétés de résistance mécanique du produit multicouche et elle a par ailleurs un impact négatif sur son prix de  
20 revient.

Dans le document EP-B-0 930 156, on tente de remédier à cet inconvénient en incorporant dans le substrat une charge minérale sélectionnée parmi le sulfate de calcium, le carbonate de magnésium, la silice pyrogénée, l'hydrate d'aluminium, le kaolin et le sulfate de baryum et en utilisant pour la couche  
25 d'usure un copolymère du type ionomère.

Bien qu'ils combinent l'ensemble des propriétés recherchées pour les produits multicouches (notamment une bonne cohésion, de bonnes propriétés mécaniques et une couche superficielle transparente), ces produits connus ne sont pas conçus pour être fabriqués par la technique d'extrusion-soufflage. Avec ces  
30 produits connus, il est en effet impossible, au cours de l'opération de soufflage,

d'obtenir une bulle stable dès que l'épaisseur des couches superposées excède 40 à 50  $\mu\text{m}$ , ce qui est largement insuffisant, notamment pour ce qui concerne la couche d'usure contenant l'ionomère.

L'invention vise à adapter le produit connu décrit dans le document EP-B-0 930 156 à une fabrication par la technique de l'extrusion soufflage, tout en conservant ses bonnes propriétés physiques et chimiques, notamment sa cohésion interne, l'adhérence des couches le constituant, ses propriétés thermiques, sa résistance mécanique à l'usure et aux chocs, sa résistance aux agressions chimiques et la transparence de sa couche superficielle d'usure.

En conséquence, l'invention concerne des produits multicouches comprenant, sur un substrat polymérique, une couche d'usure en polymère du type ionomère, lesdits produits se caractérisant par la présence, entre le substrat et la couche d'usure, d'une couche intermédiaire d'un polymère oléfinique contenant un métallocène.

Le substrat des produits multicouches a pour fonction de servir de support mécanique. Il peut comporter une impression décoratives sur une de ses faces. Il comprend pour l'essentiel un composé polymérique, généralement oléfinique. Le composé polymérique peut être un homopolymère ou un copolymère oléfinique.

Par la suite, par raison de simplification, l'expression « polymère » désignera indifféremment un homopolymère ou un copolymère.

Le polymère oléfinique entrant dans la constitution du substrat des produits selon l'invention peut être sélectionné parmi les polymères de l'éthylène, du propylène et du butylène. Il peut être un homopolymère ou un copolymère, par exemple un copolymère de l'éthylène et du propylène ou un copolymère de l'éthylène et du butylène. Les polyéthylènes standard et/ou les polyéthylènes métallocène sont préférés. Les polyéthylènes à haute densité (HDPE), les polyéthylènes à basse densité (LDPE), les polyéthylènes linéaires à basse densité (LLDPE) et les polyéthylènes linéaires à très basse densité (VLDPE) sont spécialement recommandés.

Dans les produits multicouches selon l'invention, le polymère oléfinique du substrat est sensiblement exempt de liaisons ioniques.

Par l'expression « sensiblement exempt de liaison ionique », on entend que le nombre de groupements d'acides carboxyliques dans le polymère n'excède pas 25% et est par exemple compris entre 0 et 15%.

Le polymère du substrat des produits selon l'invention peut comprendre des charges minérales destinées à lui conférer des propriétés mécaniques particulières. Des charges minérales utilisables dans le substrat comprennent le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, le sulfate de calcium, le carbonate de baryum, le sulfate de baryum, le kaolin, la silice pyrogénée, l'hydrate d'aluminium et le graphite expansé.

La couche d'usure a pour fonction de protéger le substrat contre les agressions mécaniques et chimiques dans les applications auxquelles les produits multicouches selon l'invention sont destinés. Elle comprend un polymère du type ionomère.

Les polymères du type ionomère de la couche d'usure sont bien connus en technique. Il s'agit de copolymères à liaisons ioniques, comprenant une chaîne hydrocarbonée contenant des groupes latéraux d'acide carboxylique neutralisés partiellement ou totalement par des cations. La chaîne hydrocarbonée est une chaîne oléfinique, par exemple éthylénique. Les groupes d'acide carboxylique comprennent par exemple des acides carboxyliques éthyléniquement non saturés en  $\alpha$  et  $\beta$  et les cations peuvent par exemple comprendre des cations métalliques ou des cations d'amine. Davantage d'informations concernant les copolymères du type ionomère sont notamment accessibles dans les documents FR-A-1 430 478, US-A-3 264 272 et US-A-3 322 734 ainsi que dans l'article « The structure and properties of ionomers » – W.J. Machnight et T.R. Earnest Jr., publié dans l'ouvrage Macromolecules Reviews, Vol. 16, pages 41-122 (1981).

L'épaisseur optimum de la couche d'usure dépend de divers paramètres, tels que la matière utilisée pour ladite couche d'usure et les applications auxquelles on destine les produits multicouches selon l'invention. En pratique, on obtient

généralement de bons résultats avec des couches d'usure d'au moins 30  $\mu\text{m}$  (de préférence 60  $\mu\text{m}$ ) d'épaisseur, les épaisseurs comprises entre 40 et 300  $\mu\text{m}$  étant spécialement avantageuses.

5 En variante, la couche d'usure peut être revêtue d'une couche superficielle de polyuréthane, pour renforcer la résistance à l'usure par abrasion.

Selon l'invention, une couche intermédiaire d'un polymère oléfinique contenant un métallocène est interposée entre le substrat et la couche d'usure. Avantageusement, cette couche intermédiaire est transparente.

10 Le polymère oléfinique de la couche intermédiaire peut être indifféremment un homopolymère ou un copolymère. Les homopolymères conviennent bien. Les homopolymères de l'éthylène sont préférés et, parmi ceux-ci, les polyéthylènes à basse densité (LDPE) sont spécialement recommandés.

15 Dans les produits multicouches selon l'invention, la couche intermédiaire peut comprendre un polymère oléfinique unique ou un mélange de polymères oléfiniques différents, conformes à la définition précédente. Par la suite, sauf indication contraire, l'expression polymère oléfinique de la couche intermédiaire désignera indifféremment un polymère oléfinique unique ou un mélange d'au moins deux polymères oléfiniques différents, le ou chaque polymère pouvant indifféremment être un homopolymère ou un copolymère.

20 Dans les produits multicouches selon l'invention, le polymère oléfinique de la couche intermédiaire a également pour fonction de permettre la fabrication des produits multicouches par la technique d'extrusion soufflage ou d'en améliorer les performances. Il permet plus particulièrement, dans la mise en œuvre de cette technique d'extrusion soufflage, de stabiliser des bulles de grande dimension et  
25 d'épaisseur suffisante.

Par métallocène, on entend les polyoléfines respectivement les polyéthylènes fabriqués à l'aide de catalyseurs métallocène qui sont bien connus en technique.

Dans les produits selon l'invention, le métallocène est avantageusement

sélectionné parmi les polyoléfinés et plus particulièrement parmi les polyéthylènes ayant une densité inférieure à 0.900.

Les produits multicouches selon l'invention peuvent comprendre un métallocène unique ou un mélange de métallocènes différents, conformes à la  
5 définition précédente. Par la suite, sauf indication contraire, l'expression métallocène désignera indifféremment un métallocène unique ou un mélange d'au moins deux métallocènes différents.

Dans les produits multicouches selon l'invention, le métallocène a pour fonction de réaliser une adhérence efficace et suffisante de la couche intermédiaire  
10 à la couche d'usure et au substrat. A cet effet, il est présent dans la couche intermédiaire en une quantité qui est de préférence supérieure à 1 partie (de manière plus préférée 5 parties) en poids pour 100 parties en poids du polymère oléfinique. On utilise avantageusement au moins 5 parties (de préférence au moins  
15 15 parties) en poids de métallocène pour 100 parties en poids du polymère oléfinique.

Il convient toutefois d'éviter une quantité exagérée de métallocène, sous peine de nuire à la stabilité de la bulle lorsque les produits selon l'invention sont fabriqués par la technique d'extrusion soufflage. De manière générale, on recommande que la quantité de métallocène dans le polymère oléfinique de la  
20 couche intermédiaire n'excède pas 40 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère et soit de préférence inférieure à 30 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère oléfinique. Des quantités de métallocène de 5 à 20 (de préférence de 8 à 15) parties en poids pour 100 parties en poids de polymère oléfinique conviennent généralement.

25 Dans les produits selon l'invention, le métallocène peut être introduit dans le polymère oléfinique de la couche intermédiaire sous la forme d'une charge.

Dans une forme de réalisation particulière des produits multicouches selon l'invention, une couche additionnelle de polyéthylène à basse densité (LDPE) est interposée entre le substrat et la couche intermédiaire précitée. Cette couche  
30 additionnelle peut également contenir des acides gras et/ou de la silice. Ces additifs

améliorent d'une part l'adhérence de la couche intermédiaire au substrat et d'autre part facilitent l'extrusion par soufflage.

Les polymères entrant dans la constitution des produits multicouches selon l'invention peuvent éventuellement contenir des additifs communément  
5 présents dans les produits multicouches pour leur conférer des propriétés particulières ou faciliter leur mise en œuvre, par exemple des lubrifiants, des plastifiants, des pigments ou des agents de moussage.

Les produits multicouches selon l'invention combinent un ensemble de propriétés intéressantes, considérées auparavant comme étant incompatibles, en  
10 particulier une haute résistance à l'usure par abrasion et aux autres agressions mécaniques, une haute résistance aux agressions chimiques et une grande cohésion.

Les produits multicouches selon l'invention sont spécialement adaptés à une fabrication par la technique de l'extrusion soufflage.

15 L'invention concerne dès lors également un procédé de fabrication d'un produit multicouche conforme à l'invention, selon lequel on extrude une paraison comprenant une couche interne d'un polymère oléfinique contenant un métallocène et une couche externe comprenant un polymère du type ionomère, on soumet la paraison à un soufflage et on écrase la bulle recueillie du soufflage.

20 Ce procédé permet de fabriquer un film multicouche comprenant une couche d'usure comprenant un polymère du type ionomère et une couche en un polymère oléfinique contenant un métallocène.

Selon un premier mode de réalisation avantageux, on extrude sur la couche intermédiaire d'un polymère oléfinique contenant un métallocène, une  
25 couche externe en polyoléfine, de préférence une couche externe en polyéthylène à basse densité. Le film ainsi obtenu comprend une couche externe d'un produit qui sert à former la couche d'usure du produit multicouche, une couche intermédiaire d'un polymère oléfinique comprenant le cas échéant des additifs tels que des acides gras et/ou de la silice et une couche en un polymère oléfinique comprenant  
30 un métallocène.

Des informations plus détaillées concernant ces couches et leurs constituants respectifs peuvent dès lors être trouvées plus haut.

Les techniques d'extrusion et de soufflage mises en œuvre dans le procédé selon l'invention sont bien connues dans les procédés de mise en œuvre des matières plastiques. Toute technique adéquate connue peut être utilisée pour écraser la bulle recueillie du soufflage. On utilise avantageusement une technique de laminage entre des cylindres métalliques. Après écrasement de la bulle, le film obtenu est séparé et puis fixé (par exemple par doublage ou bien par laminage) sur un support pour former le produit multicouche décrit plus haut.

Dans une forme d'exécution avantageuse du procédé selon l'invention, on règle le soufflage de la paraison pour que la circonférence de la bulle mesure au moins 8 m et que son épaisseur soit de 150 à 250  $\mu\text{m}$ .

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des produits multicouches de grandes dimensions, dont la largeur peut atteindre plusieurs mètres et l'épaisseur plusieurs dizaines de microns. Plus spécialement, le procédé selon l'invention permet la fabrication de produits multicouches en bandes dont la largeur excède 4 m (et peut même atteindre 8 m et davantage) et dont l'épaisseur excède 60  $\mu\text{m}$  et peut même atteindre 200  $\mu\text{m}$  et davantage.

Les produits selon l'invention trouvent des applications multiples. Ils trouvent des applications dans l'industrie du bâtiment, pour la confection de tapis, de moquettes et de revêtements muraux. On les utilise également dans l'industrie automobile, l'aviation, la marine et le chemin de fer, pour la fabrication de moquettes ainsi que pour le recouvrement des parois des habitacles, cockpits et cabines des véhicules.

L'invention a dès lors également pour objet l'utilisation de produits conformes à l'invention pour la confection de revêtements de sols ou muraux ainsi que pour le recouvrement de parois d'habitacles de véhicules, spécialement de véhicules destinés au transport de personnes.

La description qui suit de la figure unique du dessin annexé illustre une forme de réalisation particulière des produits selon l'invention.

Le produit schématisé à la figure comprend, conformément à l'invention, un substrat 1, une couche d'usure 2 et une couche intermédiaire 3.

Le substrat 1 qui constitue le support imprimé, chargé, avec ou sans paillettes, est constitué d'une couche de polyéthylène à basse densité, contenant  
5 une charge minérale, par exemple du sulfate de calcium, du graphite expansé ou de carbonate de magnésium.

La couche d'usure 2 comprend un copolymère éthylénique du type ionomère.

La couche intermédiaire 3 est formée de polyéthylène à basse densité  
10 (LDPE) contenant un métallocène.

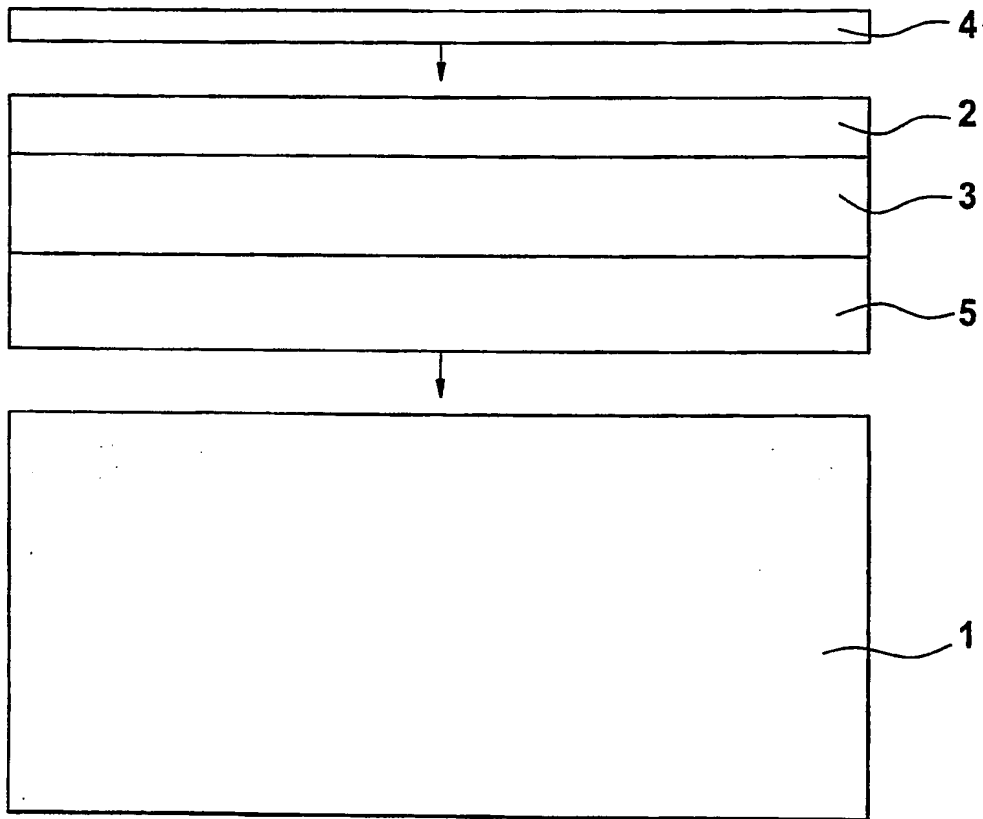
Une couche superficielle 4 en polyuréthane est appliquée sur la couche d'usure 1 et une couche additionnelle 5 en polyéthylène à basse densité (LDPE) contenant le cas échéant des additifs tels que des acides gras et/ou de la silice est interposée entre le substrat 1 et la couche intermédiaire 3.

**Revendications**

1. Produit multicouche comprenant, sur un substrat polymérique, une couche d'usure en polymère du type ionomère, caractérisé en ce qu'il comprend, entre le substrat et la couche d'usure, une couche intermédiaire d'un polymère oléfinique contenant un métallocène.  
5
2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat polymérique et le polymère du type ionomère comprennent des polymères oléfiniques.
3. Produit selon la revendication 2, caractérisé en ce que les polymères oléfiniques du substrat et de la couche intermédiaire comprennent du polyéthylène basse densité.  
10
4. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche intermédiaire contient plus de 5 parties en poids de métallocène pour 100 parties en poids du polymère oléfinique.
5. Produit selon la revendication 4, caractérisé en ce que la couche intermédiaire contient au moins 15 parties en poids de métallocène pour 100 parties en poids du polymère oléfinique.  
15
6. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'une couche additionnelle en polyoléfine éthylène à basse densité est interposée entre le substrat et la couche intermédiaire.
- 20 7. Produit selon la revendication 6, caractérisé en ce que la couche additionnelle comprend du polyéthylène à base densité et le cas échéant un ou plusieurs additifs choisis parmi le groupe constitué des acides gras et de la silice.

8. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend une couche superficielle en polyuréthane sur la couche d'usure.
- 5 9. Procédé de fabrication d'un produit multicouche conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 8, selon lequel on extrude par soufflage une paraison comprenant une couche d'un polymère oléfinique contenant un métallocène et une couche externe en polymère du type ionomère pour former une bulle, on écrase la bulle recueillie de l'extrusion par soufflage pour obtenir un film doublé, on sépare le film doublé pour obtenir deux films multicouches séparés, et on fixe un des films sur un substrat.
- 10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on extrude sur la couche intermédiaire d'un polymère oléfinique contenant un métallocène, une couche externe en polyoléfine, de préférence une couche externe en polyéthylène à basse densité.
- 15 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'on règle le soufflage de la paraison pour que la circonférence de la bulle mesure au moins 8 m et que son épaisseur soit de 150 à 250  $\mu\text{m}$ .
12. Utilisation de produits conformes à l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour la confection de revêtements de sol ou muraux.

1 / 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/50676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B32B27/32 B60N3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B32B B60N B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 114 046 A (HANOKA JACK I) 5 September 2000 (2000-09-05) claims 1-6 column 2, line 30 - line 51 column 4, line 65 - column 5, line 22 column 6, line 16 - line 21 ---	1-8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 12, 12 December 2002 (2002-12-12) & JP 2002 219030 A (MARUTAKA SEIHAN:KK), 6 August 2002 (2002-08-06) abstract --- -/--	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 2004

Date of mailing of the international search report

03/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic ion No

PCT/EP 03/50676

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 11, 6 November 2002 (2002-11-06) & JP 2002 210895 A (MITSUI CHEMICALS INC), 31 July 2002 (2002-07-31) abstract -----	1-12
A	US 5 350 471 A (PLANETA MIREK) 27 September 1994 (1994-09-27) claims 1,6,8,9 column 4, line 26 -column 5, line 45 -----	9-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 03/50676

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6114046	A	05-09-2000	AU 8497798 A	16-02-1999
			DE 69819157 D1	27-11-2003
			EP 0998389 A2	10-05-2000
			JP 2003524532 T	19-08-2003
			US 6187448 B1	13-02-2001
			WO 9904971 A2	04-02-1999
JP 2002219030	A	06-08-2002	NONE	
JP 2002210895	A	31-07-2002	NONE	
US 5350471	A	27-09-1994	CA 2121165 A1	04-11-1994

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande XXXXXX ale No  
PCT/EP 03/50676

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 B32B27/32 B60N3/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 B32B B60N B29C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 114 046 A (HANOKA JACK I) 5 septembre 2000 (2000-09-05) revendications 1-6 colonne 2, ligne 30 - ligne 51 colonne 4, ligne 65 -colonne 5, ligne 22 colonne 6, ligne 16 - ligne 21 ----	1-8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 12, 12 décembre 2002 (2002-12-12) & JP 2002 219030 A (MARUTAKA SEIHAN:KK), 6 août 2002 (2002-08-06) abrégé ----- -/--	1-8

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 janvier 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Girard, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande **03/50676**  
 Nationale No

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 11, 6 novembre 2002 (2002-11-06) & JP 2002 210895 A (MITSUI CHEMICALS INC), 31 juillet 2002 (2002-07-31) abrégé	1-12
A	----- US 5 350 471 A (PLANETA MIREK) 27 septembre 1994 (1994-09-27) revendications 1,6,8,9 colonne 4, ligne 26 -colonne 5, ligne 45 -----	9-11

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/EP 03/50676

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6114046	A	05-09-2000	AU 8497798 A	16-02-1999
			DE 69819157 D1	27-11-2003
			EP 0998389 A2	10-05-2000
			JP 2003524532 T	19-08-2003
			US 6187448 B1	13-02-2001
			WO 9904971 A2	04-02-1999
JP 2002219030	A	06-08-2002	AUCUN	
JP 2002210895	A	31-07-2002	AUCUN	
US 5350471	A	27-09-1994	CA 2121165 A1	04-11-1994